

GEORG-MARIA SCHWAB und ROLAND PUTZAR<sup>1)</sup>

## Zur Funktion des Kaliums im technischen Ammoniakkontakt

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 5. Mai 1959)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet*

An Eisenkatalysatoren mit und ohne Träger wird die Dehydrierung der Ameisensäure gemessen. Die Aktivierungsenergie der Reaktion kann systematisch durch Dotierung des als Träger dienenden Aluminiumoxyds beeinflusst werden. Auch der technisch bei der Ammoniaksynthese übliche Zusatz von Kalium läßt sich so auf eine Halbleiterdotierung zurückführen.

Es ist wohlbekannt<sup>2)</sup>, daß im technischen Eisenkatalysator der Ammoniaksynthese das Aluminiumoxyd dahin wirkt, die Sinterung der feinen Eisenkristallite zu verhindern. Über die Rolle der kleinen Zusätze von Kalium ( $K_2O$ ) aber, die technisch üblich sind, besteht noch recht große Unklarheit<sup>3)</sup>. Nun ist die Frage der erhöhten Wirksamkeit von Mischkatalysatoren in ein neues Stadium getreten, seit die Verbindung zwischen Katalyse und Halbleiterphysik<sup>4)</sup> auf dieses Problem ausgedehnt werden konnte. G.-M. SCHWAB, J. BLOCK, W. MÜLLER und D. SCHULTZE<sup>5)</sup> zeigten erstmals, daß durch Dotierung eines halbleitenden Trägers nicht nur dessen Eigenschaften verändert werden, sondern auch die katalytischen Eigenschaften eines auf ihm niedergeschlagenen Metalls; G.-M. SCHWAB und G. MUTZBAUER<sup>6)</sup> haben diesen Befund an anderem Material und einer anderen Reaktion bestätigt. Für Reaktionen, deren Aktivierung von einem Übergang von Elektronenladung zum Katalysator hin begleitet ist (Donatorreaktionen) kann die Aktivierungsenergie gesenkt werden, indem die Zahl der freien Elektronen gesenkt wird, und zwar nicht in dem katalysierenden Metall unmittelbar, sondern in dem n-leitenden Träger. Diese Senkung erfolgt durch Einbau kleiner Mengen fremden Materials mit niedrigerwertigen Kationen (z. B.  $Li_2O$  in  $ZnO$  oder  $BeO$  in  $Al_2O_3$ ). Höherwertige Kationen wirken umgekehrt. Über die Deutung s. später.

Von diesem Standpunkt aus kann die Frage aufgeworfen werden, a) ob die Rolle des Aluminiumoxyds im technischen Ammoniakkontakt sich auf die strukturelle Verstärkung (Sinterungsverhinderung) beschränkt oder auch energetischer (synergetischer) Natur ist und b) ob die Rolle des Kaliums nicht die einer Dotierung des Aluminiumoxyds im Sinne verkleinerter Elektronenzahl ist.

<sup>1)</sup> Diplomarbeit Univ. München 1959.

<sup>2)</sup> A. MITTASCH und E. KEUNECKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 666 [1932].

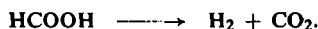
<sup>3)</sup> Siehe vor allem G. NATTA und R. RIGAMONTI in G.-M. SCHWAB's Handbuch der Katalyse, Band V, Seite 562 f., Springer-Verlag Wien 1957.

<sup>4)</sup> z. B. G. M. SCHWAB, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 772 [1956]; Angew. Chem. **69**, 433 [1957]; Advances in Catalysis **9**, 229 [1957].

<sup>5)</sup> Naturwissenschaften **44**, 582 [1957]; G.-M. SCHWAB, J. BLOCK und D. SCHULTZE, Angew. Chem. **71**, 101 [1959].

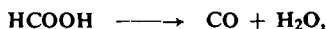
<sup>6)</sup> Naturwissenschaften **46**, 13 [1959].

Es erschien unzweckmäßig, diese Frage an Hand der Ammoniaksynthese selbst zu untersuchen, weil der elektronische Charakter dieser Reaktion noch nicht endgültig bekannt ist; es ist wahrscheinlich, daß Wasserstoff dabei als Donator die d-Lücken des Eisens, Stickstoff aber als Acceptor die Leitungselektronen beansprucht. Wir zogen daher eine reine Donatorreaktion vor, und zwar die vielfach bewährte Dehydrierung der Ameisensäure:



Die Versuchsanordnung bestand aus dem differentiellen Reaktor nach G.-M. SCHWAB und N. THEOPHILIDES<sup>7)</sup>, der, mit Ameisensäure beschickt, die Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar als Strömungsgeschwindigkeit abzulesen gestattet und aus deren Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie liefert, die als charakteristische Kenngröße der verschiedenen Katalysatoren benutzt werden wird. Die Herstellung der Katalysatoren wird jeweils einzeln beschrieben werden, es sei aber hervorgehoben, daß die Vorbehandlung wegen der bekannten Veränderlichkeit von Halbleitern bei allen Katalysatoren die gleiche war.

Für reines Eisen war früher schon<sup>8)</sup> ein Wert zwischen 20 und 22 kcal/Mol gemessen worden, und zwar zunächst an kompaktem metallischem Eisen. Um mit dem technischen Schmelzkontakt vergleichen zu können, haben wir unsere Reineisenmessungen an Proben vorgenommen, die durch Reduktion von geschmolzenem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit Wasserstoff gewonnen waren. Unmittelbar nach der Reduktion, die mindestens 150 Min. lang bei 700° durchgeführt werden mußte, fanden wir ebenfalls Werte zwischen 19,5 und 23 kcal. Bezeichnend ist, daß bei kürzeren Reduktionszeiten und auch nach längerer Benutzung der Katalysatoren Werte über 30 kcal, ja bis 40 kcal gemessen wurden. Nach unvollständiger Reduktion befindet sich das Eisen offenbar in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  als Träger eingebettet; dasselbe ist nun auch nach längerem Gebrauch der Fall; denn wenn einmal Spuren von Eisenoxiden zugegen sind, überlagert sich, wie wir nachweisen konnten, der Dehydrierung die Dehydratation der Ameisensäure:



und in Gegenwart von Wasserdampf ist der aus der Ameisensäure nascierende Wasserstoff nicht mehr in der Lage, Eisenoxyd zu reduzieren, vielmehr nimmt jetzt der Oxydgehalt zu. Diese Vergiftung ist natürlich spezifisch für unsere Testreaktion und tritt bei der Ammoniaksynthese nicht auf. Die hohen Aktivierungsenergien sind also der Anwesenheit von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zuzuordnen. Es sei jetzt schon bemerkt, daß  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  einen n-Leiter ganz besonders hoher Leitfähigkeit darstellt<sup>9)</sup>.

Es wurden dann Mischschmelzen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und 5–10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt, reduziert und untersucht. Die Aktivierungsenergien betrugen jetzt bei der Erstmessung 17–18 kcal, also deutlich weniger als mit reinem Eisen.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist ein schwacher n-Leiter<sup>10)</sup>. Nach längerem Gebrauch des Katalysators gehen hier die Werte wegen der starken dehydratisierenden Wirkung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rasch in die Höhe.

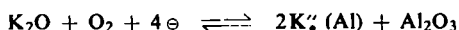
<sup>7)</sup> J. phys. Chem. **50**, 427 [1946].

<sup>8)</sup> G.-M. SCHWAB und G. PETROUTSOS, J. phys. Chem. **54**, 581 [1950].

<sup>9)</sup> K. HAUFFE, Reaktionen in und an festen Stoffen, S. 190, Springer-Verlag, Berlin 1955.

<sup>10)</sup> l.c.<sup>9)</sup>, S. 143.

Zusätze von  $K_2O$  zum  $Al_2O_3$  sollten nun gemäß der Einbaugleichung:



( $K^{\oplus}(Al)$  ist ein  $K^{\oplus}$ -Ion auf einem Gitterplatz statt eines  $Al^{3\oplus}$ -Ions) die Elektronenzahl senken. Tatsächlich nimmt bei ähnlichen Einbauten die n-Leitung ab<sup>5)</sup>.

Wir untersuchten zwei Eisen- $Al_2O_3$ -Katalysatoren mit einem Gehalt von 1 %  $K_2O$ . Der eine war selbst durch Zusatz von  $K_2CO_3$  zur Schmelze gewonnen, der andere war ein uns freundlicherweise überlassener technischer Kontakt der BASF, in dem wir mit Kalignost 0.95 %  $K_2O$  fanden. Der letztgenannte ergab unreduziert 34 kcal, 15 Min. reduziert 20.4 kcal, 80 Min. reduziert 15 kcal und 150 Min., also völlig reduziert, 13.5 kcal. Auch unser selbst hergestellter Kontakt ergab 13 kcal. Ein zweiter selbst gewonnener Kontakt mit 2 %  $K_2O$  ergab sogar 7 kcal, also nur mehr  $\frac{1}{3}$  des Wertes für reines Eisen.

Um das Ergebnis von der entgegengesetzten Seite her zu stützen, versuchten wir, das  $Al_2O_3$  auch in Richtung erhöhter Elektronenzahl zu dotieren, wie dies auch früher<sup>5)</sup> schon gelungen war.  $TiO_2$  und  $GeO_2$  sollten diesen Effekt haben. Mit 1.1 %  $TiO_2$  erhielten wir aber Werte zwischen 22 und 13 kcal, also eine Erniedrigung statt einer Erhöhung. Wir erklären das durch eine Reduktion des  $TiO_2$  bei der Vorreduktion des Katalysators bei 700° zu  $TiO$ , das als Oxyd eines zweiwertigen Kations gerade diesen Effekt haben muß. Mit 2 %  $GeO_2$  hingegen konnten wir tatsächlich die Aktivierungsenergie von 17 auf 22 kcal erhöhen.

*Diskussion:* Die gefundenen Aktivierungsenergien sind in der Tabelle zusammengestellt, wobei stets die niedrigsten Werte, als aus den dargestellten Gründen zuverlässigste, angeführt sind.

Aktivierungsenergie der Ameisensäure-Dehydrierung an Eisenkontakten

Katalysator	Aktivierungsenergie kcal/Mol
Fe auf $Fe_3O_4$	30–40
Fe rein	19.5
Fe auf $Al_2O_3$	17–18
Fe auf $Al_2O_3$ , 1 % $K_2O$	13–13.5
Fe auf $Al_2O_3$ , 2 % $K_2O$	7
Fe auf $Al_2O_3$ , 1 % $TiO$	13
Fe auf $Al_2O_3$ , 2 % $GeO_2$	22

Es ist deutlich, daß die Aktivierungsenergie durch zusatzfreies  $Al_2O_3$  etwas herabgesetzt wird, daß diese Herabsetzung durch Zusätze niedrigerer Kationenwertigkeit zum  $Al_2O_3$ , zu denen insbesondere das technisch benutzte Kalium gehört, gesteigert, durch hohe Wertigkeit verringert und sogar in eine Erhöhung verwandelt werden kann. Je niedriger also das Fermi-Niveau des halbleitenden Trägers, desto geringer ist die Aktivierungsenergie der Donatorreaktion am getragenen Metall. Zur Deutung dieser Befunde wird man an eine Art „chemischen Gleichrichters“ denken: Wenn Metall und Halbleiter in Kontakt kommen, müssen sich die beiden Fermi-Kanten auf gleiche Höhe einstellen. Wenn die Austrittsarbeit des Halbleiters größer ist als die des Metalls, erfolgt dies durch Elektronenfluß aus dem Metall in den Halbleiter.

Hierdurch wird das Fermi-Niveau kleiner Metallkristalle merklich erniedrigt und damit der Ameisensäure-aktivierende Elektronenübergang von der Molekel ins Eisen erleichtert (Fall des reinen oder mit  $K^{\oplus}$ ,  $Ti^{2\oplus}$  dotierten  $Al_2O_3$ ). Wenn dagegen die Austrittsarbeiten umgekehrt liegen, muß die Aktivierung erschwert werden (Fall des  $Fe_3O_4$  und des mit  $Gz^{4\oplus}$  dotierten  $Al_2O_3$ ).

Die Übertragung der Befunde auf die Ammoniaksynthese ist möglich, sobald man annimmt, daß die Verstärkung durch  $K_2O$  sich auf einen Donator-Teilschritt der Reaktion bezieht. Zwar ist aller Wahrscheinlichkeit nach die Chemisorption von Stickstoff unter Bildung eines Oberflächennitrids geschwindigkeitsbestimmend<sup>11)</sup>, also ein Acceptor-Schritt, doch kann auch dieser ja nur an einer wasserstoffaktivierenden Teilfläche erfolgreich sein, und diese wird vermutlich in unserem Sinne durch  $K_2O$  beeinflusst. Unmittelbare Versuche hierzu sind im Gange.

Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sei für ihre Hilfe bestens gedankt.

<sup>11)</sup> M. TEMKIN und W. PYSHEW, J. physic. Chem. 13, 851 [1939]; Acta physicochim. URSS 12, 327 [1940].

## REINHARD NAST und HERBERT KASPERL

### Alkinyloverbindungen von Übergangsmetallen, XIV<sup>1)</sup>

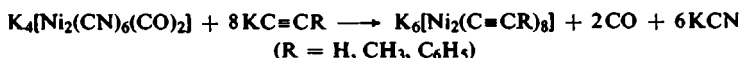
### Alkinylokomplexe von Nickel(I)

Aus der II. Abteilung für Anorganische und Analytische Chemie des  
Chemischen Instituts der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 15. Mai 1959)

*Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet*

Mittels der Reaktion



werden die gelben explosiven Octa-alkinylo-diniccolate(I) in flüssigem Ammoniak rein dargestellt. Die zweikernige Struktur dieser Verbindungen wird durch ihren Diamagnetismus, ihre *Salznatur* durch Leitfähigkeitsmessung bewiesen. — IR-Messungen an dem als Ausgangsmaterial verwendeten  $K_4[Ni_2(CN)_6(CO)_2]$  lassen das Vorliegen ketoartiger CO-Brücken im Anion erkennen.

Gegenwärtig sind drei Typen von Koordinationsverbindungen bekannt, in denen das zentrale Nickelatom die Oxydationszahl +1 besitzt. Es sind dies komplexe Cyanide der empirischen Formeln  $K_2Ni(CN)_3$ ,  $K_2Ni(CN)_3CO$  und  $K_3Ni(CN)_4$ . Infolge der Elektronenkonfiguration  $3d^9$  des freien  $Ni^{\oplus}$ -Ions ist für diese Verbindungen der

<sup>1)</sup> XIII. Mitteil.: R. NAST und R. MÜLLER, Chem. Ber. 91, 2861 [1958].